

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249811

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C09D 11/02  
G09D191/00

(21)Application number : 08-060485

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1996

(72)Inventor : YASUIKE MADOKA  
HAYAKAWA MIZUKADO  
SHIRAI YOSHIYUKI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION, VARNISH AND PRINTING INK USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable resin composition excellent in normal-temperature dryability, enabling high-speed printing therewith, and capable of giving printing ink excellent in trouble-proofing performance such as preventing set-off, comprising a drying oil, an active oxygen generator and resin(s).

SOLUTION: This composition comprises (A) a drying oil, (B) an active oxygen generator [pref. a compound having performance to generate singlet oxygen when irradiated with active rays, esp. a triplet sensitizer (e.g. benzophenone derivative)] and (C) resin(s) solid at normal temperatures (pref. at least one kind selected from the group consisting of modified phenolic resin, alkyd resin and petroleum resin), and pref. furthermore (D) a drier (desiccant).

*Cited document 2*

*(D2)*

[Claim(s)]

[Claim 1]A hardenability resin composition consisting of solid resin (C) at drying oil (A), an active oxygen generating agent (B), and ordinary temperature.

[Claim 2]A hardenability resin composition of \*\*\*\*\*1\*\*, wherein active oxygen which an active oxygen generating agent (B) generates is singlet oxygen.

[Claim 3]The hardenability resin composition according to claim 1, wherein an active oxygen generating agent (B) is a triplet sensitizer.

[Claim 4]The hardenability resin composition according to claim 1 characterized by a thing for which solid resin (C) is chosen from a group which consists of modified phenol resin, alkyd resin, and petroleum resin at ordinary temperature, and which is a kind at least.

[Claim 5]A hardenability resin composition which blends a dryer (D) with a hardenability resin composition given in Claims 1-4 further, and is characterized by things.

[Claim 6]A varnish which carries out dissolution mixing of the hardenability resin composition given in Claims 1-5 at a solvent (E), and is characterized by things.

[Claim 7]Printer's ink which carries out dispersion mixing of the paints (F) to the varnish according to claim 6, and is characterized by things.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the hardenability resin composition excellent in ordinary temperature drying property, a varnish, and printer's ink using it as a vehicle in more detail about the printer's ink which used a hardenability resin composition, a varnish, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in printer's ink, printer's ink excellent in drying property is called for with improvement in the speed of a printing machine. However, in the printer's ink of the oxidative polymerization nature which uses conventional drying oil. Since the dry mechanism used the natural oxidation reaction of the carbon-carbon unsaturated bond in a drying oil molecule or a resin molecule by oxygen of a ground state, it was pointed out that oxidation and crosslinking reaction speed are slow, and the drying property (what is called setting time) is insufficient.

[0003]Therefore, adding a dryer as a dryer is usually made that the drying property (set) of printer's ink should be improved. As such a drier, metal salt of organic carboxylic acid, such as naphthenic acid, octylic acid, and neo decanoic acid, For example, calcium, cobalt, lead, iron, manganese, zinc, zirconium salt, etc. are known, and in order to promote the printer's ink surface and internal hardening, these plurality is used, mixing suitably. However, promotion of oxidative polymerization with these dryers is the operation as a reaction accelerator which generally disassembles the oxide generated by the oxidation reaction by the oxygen molecule of a ground state. As an accelerator of the oxidation reaction by oxygen, it is insufficient. Then, the ink which brought oxidation reaction of drying oil forward further, and was excellent also in preservability has been needed.

[0004]On the other hand, by using an ultraviolet curing type vehicle, the ultraviolet curing type printer's ink which hardens and constructs a bridge under UV irradiation for a short time is developed, and practical use is presented. However, in these ultraviolet curing inks, although the drying property in a short time became possible, therefore bridge construction and a polymerization reaction arise for a short time, it was easy to produce hardening distortion and SUBJECT, such as survival of the poor adhesion to a substrate or an unreacted low molecule thing, has arisen.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention makes oxidation reaction promote by using active oxygen excellent in the oxidation reaction nature of a carbon-carbon unsaturated bond. It is in providing printer's ink excellent in the trouble-proof performances which raise the drying property of ink remarkably, and make high-speed printing possible as the result, and are produced by dry [ poor ], such as a set-off, the reverse side, sticking, blocking, and migration.

[0006]

[Means for Solving the Problem]This invention persons resulted in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that it should solve in consideration of many above problems. Namely, this invention is a hardenability resin composition first characterized by consisting of solid resin (C) at drying oil (A), an active oxygen generating agent (B), and ordinary temperature,

Subsequently, it is a hardenability resin composition which adds a dryer to this hardenability resin composition, is the varnish which carried out dissolution mixing of these hardenability resin composition with a solvent, and also is the printer's ink which carried out dispersion mixing of the paints to this varnish.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained extensively. First, as drying oil (A) used by this invention, The ester compound which has at least one or more carbon-carbon double bonds in intramolecular is shown, the number of carbon atoms -- 3-25 -- and the unsaturated acid (for example, acrylic acid,) which has at least one or more double bonds Butene acid, hexene acid, octenate, dodecenic acid, ricinoleic acid, oleic acid, linolic acid, linolenic acid, and eleostearic acid, the polyhydric alcohol (for example, alkyl diol, such as hexandiol,.) which has at least two or more hydroxyls Glycols, such as ethylene glycol and propylene glycol, glycerin, Ester compounds, such as trimethylolpropane, pentaerythritol, and dipentaerythritol, synthetic fatty oil which is ester compounds with the mixture of the above-mentioned unsaturated acid and saturated acid further, or a natural fat oil can be mentioned. A typical compound as a natural fat oil China wood oil, the linseed oil, soybean oil, The linseed-oil stand oil which safflower oil, tung oil, etc. were mentioned, in addition polymerized the linseed oil, The mallein-ized oil produced by denaturalizing by a maleic anhydride in drying castor oil and fatty oil (for example, tung oil) which are produced by drying castor oil, Synthetic drying oil, such as styrenated oil (or vinyltoluene-ized oil) produced by carrying out copolymerization to said drying oil and styrene (or vinyltoluene etc.), etc. can be illustrated.

[0008] Next, as an active oxygen generating agent (B) used by this invention, If it is a compound which has the performance which generates singlet oxygen by the exposure of actinic rays, there will be no limitation in particular, but. It has the optical absorption nature of ultraviolet (200 nm) -- a near-infrared (900 nm) field, and the compound whose those with 155 or more kJ/mol and system intersection efficiency triplet energy level is at least 0.01 or more is used suitably. As an example of such a sensitizer (B), a naphthalene derivative, an anthracene derivative, A phenanthrene derivative, a pyrene derivative, a naphthacene derivative, a perylene derivative, Condensed multi-ring aromatic derivatives, such as a pentacene derivative, an acridine derivative, a benzothiazole derivative, The unsaturated ketone represented by a chalcone derivative, dibenzal acetone, etc. 1, 2-diketone derivative which are represented by benzyl, camphor quinone, etc., A benzophenone derivative, a benzoin derivative, a fluorene derivative, a naphthoquinone derivative, An anthraquinone derivative, a xanthene derivative, a thioxanthene derivative, A xanthone derivative, a thioxan ten derivative, a coumarin derivative, a keto coumarin derivative, Poly methine coloring matter, such as a cyanine derivative, a merocyanine derivative, and an oxo Nord derivative, An acridine derivative, an azine derivative, a thiazine derivative, an oxazine derivative, An indoline derivative, an azulene derivative, an AZURENIUM derivative, a squarylium derivative, A porphyrin derivative, a tetraphenyl porphyrin derivative, a triallyl methane derivative, a tetra benzoporphyrin derivative, a tetrapyrazino porphyrazine derivative, a phthalocyanine derivative, a tetraaza porphyrazine derivative, A tetra kino KISAKIRO porphyrazine derivative, a naphthalocyanine derivative, A sub phthalocyanine derivative, a pyrylium derivative, a thio

pyrylium derivative, The Thet Rafi Lyne derivative, an annulene derivative, a spiro pyran derivative, a spiro oxazine derivative, A thiospiro pyran derivative, a metal arene complex, an organic ruthenium complex, etc. are raised. In addition, they are still more specifically a volume for big river HARASHIN, and a "coloring matter handbook" (in 1986.). The volumes for Kodansha and Shin Ogawara, "the chemicals of functional dye" (1981, CMC). It is not what is limited to these although the coloring matter and the sensitizer of a description are raised to the volumes on Tadashi Ikemori 3 \*\*, and "special function material" (1986, CMC). In addition, coloring matter and the sensitizer which show absorption to the light applied to a near-infrared region are raised from ultraviolet, and two or more sorts of these may be used by arbitrary ratios if needed.

[0009]As a compound suitably used especially in this invention, For example, the triplet sensitizer which has absorption can be mentioned to ultraviolet regions, such as a benzophenone derivative, an acetophenone derivative, a xanthone (thio) derivative, a xanthene derivative (thio), a coumarin derivative, and a keto coumarin derivative.

[0010]Next, the ordinary temperature of use explains solid resin (C) by this invention. As such resin, modified phenol resin, alkyd resin, petroleum resin, polyurethane resin, etc. can be illustrated. First, as an example of modified phenol resin, rosin modified phenolic resin is mentioned and it is (1) rosin modified phenolic resin (Type 1).

Rosin modified phenolic resin produced by making carry out the pyrogenetic reaction of the phenol (and/or, substitution phenol) resin (henceforth phenol resin) resol-ized a resol type or after novolac-izing to rosin, (2) rosin modified phenolic resin (Type 2)

Rosin modified phenolic resin produced by carrying out the pyrogenetic reaction of rosin, phenol resin, and the polyhydric alcohol, (3) rosin modified phenolic resin (Type 3)

Rosin modified phenolic resin produced by carrying out the pyrogenetic reaction of rosin, phenol resin, polyvalent carboxylic acid, and the polyhydric alcohol, (4) rosin modified phenolic resin (Type 4)

Rosin modified phenolic resin produced by carrying out the pyrogenetic reaction of rosin, phenol resin, hydroxycarboxylic acid, and the polyhydric alcohol, (5) rosin modified phenolic resin (Type 5)

Rosin modified phenolic resin produced by carrying out the pyrogenetic reaction of rosin, phenol resin, petroleum resin, and the polyhydric alcohol, (6) rosin modified phenolic resin (Type 6)

At least a kind of vinylation compound chosen from rosin, phenol resin, a vinylation oil, vinylation higher fatty acid, or a vinylation alkyd resin. Rosin modified phenolic resin, such as rosin modified phenolic resin produced by carrying out the pyrogenetic reaction of the polyhydric alcohol, can be illustrated. These rosin modified phenolic resin can be independent, or can use two or more sorts together.

[0011]Here, gum rosin, wood rosin, the Indonesia rosin, tall oil rosin, disproportionation rosin, polymerization rosin, water addition rosin, etc. can be used, as rosin, these may be independent or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as them. As phenols usable (substitution) in order to manufacture the resol-ized phenol (and/or, substitution phenol) resin a resol type or after novolac-izing, Phenol, the alkylation phenols by which the carbon

number was replaced by the straight chain of 1-20, branching, or an annular alkyl group. For example, p-cresol, m-cresol, p-propylphenol, p-isopropyl phenols, p-butylphenol, p-sec-butylphenol, p-tert-butylphenol, m-tert-butylphenol, p-p tert amylphenol, p-tert-p tert amylphenol, p-hexylphenol, p-cyclohexylphenol, p-octylphenol, 4-(1,1,3,3-tetraamethylbutyl) phenol, p-(2-ethylhexyl) phenol, p-nonyl phenol, p-decylphenol, m-decylphenol, p-dodecylphenol, m-dodecylphenol, p-undecylphenol, m-undecylphenol, p-tridecylphenol, m-tridecylphenol, p-tetradecylphenol, m-tetradecylphenol, p-pentadecylphenol, m-pentadecylphenol, p-hexadecylphenol, m-hexadecylphenol, p-heptadecylphenol, m-heptadecylphenol, 3-(1-butylhexyl) phenol, 3-(1-methylundecyl) phenol, 3-(1-methylpentadecyl) phenol, 3-(1-methylnonadecyl) phenol, 4-alpha-cumyl phenol, etc., The aryl substitution phenol in which the aromatic ring carbon number was replaced by the aryl group of 6-10, Bisphenols, such as p-phenylphenol and 4-(p-tolyl) phenol. For example, bisphenol A, the bisphenol F, the bisphenol S, tetra bromine-ized bisphenol A, etc., The phenols containing a carboxyl group, for example, salicylic acid, para-hydroxybenzoic acid, hydroxyphenyl acetic acid, hydroxyphenyl propionic acid, etc. can be illustrated. When these phenols manufacture phenol resin, they can use [ independent or ] two or more sorts together.

[0012]As a manufacturing method of phenol resin corresponding using the above-mentioned phenols here, How to carry out the pyrogenetic reaction of said phenols and the aldehyde under existence of an alkali catalyst in a drainage system or an organic solvent, Namely, after carrying out the pyrogenetic reaction of the manufacturing method or said phenols, and aldehyde of resol type phenol resin under existence of an acid catalyst in a drainage system or an organic solvent and manufacturing novolac type phenol resin first. How to obtain the phenol resin which carried out the pyrogenetic reaction and was resol-ized under existence of aldehyde and an alkali catalyst can be shown. As aldehyde used, formaldehyde, paraformaldehyde, Acetaldehyde, propionaldehyde, n-butylaldehyde, Isobutyraldehyde, GURIORI Southall, or furfural, As an alkali catalyst, sodium hydroxide, a potassium hydrate, calcium hydroxide, etc. can mention acetic acid, chloride, phosphoric acid, hypophosphorous acid, sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, trifluoromethyl sulfuric acid, trifluoromethyl acetic acid, etc. as an acid catalyst. A thing desirable as a degree of polymerization of the phenol resin obtained here has the preferred number of phenol nuclei from at least two or more units and a more desirable viewpoint soluble in the thing of three or more units.

[0013]With the polyhydric alcohol class used for rosin modified phenolic resin of Type 2. Mean is intramolecular the compound which has two or more hydroxyls, and specifically Ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, Propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, A polypropylene glycol, glycerin, trimethylolthane, trimethylolpropane, Ethoxylation trimethylolpropane, propoxy-ized trimethylolpropane, The isocyanuric acids like aliphatic series [, such as neopentyl glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol, and sorbitol, ] type polyhydric alcohol and tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate can be illustrated. Although the method of adding it after these polyhydric alcohol manufactures rosin modified phenolic resin of Type 1, and carrying out a pyrogenetic reaction, and cheating out of an esterification reaction is generally used, it is possible for you to add at the time of rosin-modified-phenolic-resin manufacture of Type 1, and to also make it

react.

[0014]Even when a reaction is catalyst-free, go on, but. Acetic acid, chloride, phosphoric acid, hypophosphorous acid, sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, trifluoromethyl sulfuric acid, Under acid catalyst existence, such as trifluoromethyl acetic acid, triphenyl phosphate, and triphenyl phosphite. Or tetrabutyl zirconate, a monobutyl CHINOKI side, zirconium NAFUTENETO. The bottom of metal complex catalyst existence, such as tetrabutyl titanate, or magnesium oxide. It is possible to promote a reaction under existence of magnesium salt, such as magnesium hydroxide, magnesium carbonate, GCC acid magnesium, magnesium acetate, magnesium formate, and magnesium oxalate.

[0015]As polyvalent carboxylic acid which is used in manufacturing rosin modified phenolic resin of Type 3, adipic acid, maleic acid (anhydrous), fumaric acid, phthalic acid (anhydrous), isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid (anhydrous), etc. are illustrated. As hydroxycarboxylic acid which is used in manufacturing rosin modified phenolic resin of Type 4. If it is a compound which has every at least one functional group of both of hydroxyl and a carboxyl group in intramolecular, are usable. Specifically, 12-hydroxydodecanoic acid, 3-hydroxy mistake CHIRIN acid, 16-hydroxyhexadecanoic acid, 12-hydroxystearic acid, etc. can be illustrated.

[0016]With the petroleum resin which is used in manufacturing rosin modified phenolic resin of Type E. The fraction of 20-300 \*\* of boiling points obtained in disassembly of petroleum or the case of refining is used as a starting material. It is resin manufactured by a publicly known method -- desirable -- C5 system -- petroleum resin and its carboxylic acid denaturation thing, or a cyclopentadiene. The cyclopentadiene system resin produced by carrying out thermal polymerization of the cyclopentadienes like methylocyclopentadienes and these dimers, and trimers (dicyclopentadiene etc.) (tricyclo pentadiene etc.), those carboxylic acid denaturation things, etc. can be illustrated. The carboxylic acid denaturation thing refers to what denaturalized using alpha, such as acrylic acid, maleic acid, a maleic anhydride, and boletic acid, and beta-unsaturated carboxylic acid here.

[0017]With the vinylation compound of a vinylation oil, vinylation higher fatty acid, or a vinylation alkyd resin which is used in manufacturing rosin modified phenolic resin of Type G. After dissolving an oil, higher fatty acid, or an alkyd resin in the solvent of a hydrocarbon system if needed, what was produced by polymerizing a vinyl system monomer in the usual solution type radical polymerization method and the similar way under existence of a radical initiator is said. As a vinyl system monomer, styrene system monomers, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, are preferred. As monomers other than a styrene monomer, in addition, methyl acrylate, Acrylic ester, such as ethyl acrylate, butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate. To methacrylic acid ester, such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, and lauryl methacrylate, and a pan. The monomer which has null PORISHINU groups, such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, and a maleic anhydride, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, \*\*\*\*\* which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl methacrylate and 2-hydroxypropyl methacrylate. In addition, vinyl monomers, such as glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, acrylamide, N-methylolacrylamide, N-n-butoxy methylacrylamide, N-isobutoxy methylacrylamide, acrylonitrile, and vinyl acetate, can also be used.

[0018]With an oil and higher fatty acid, the oil currently generally used for the alkyd resin or its higher fatty acid is raised, and tall oil, cottonseed cake oil, soybean oil, safflower oil, drying castor oil, the linseed oil or tung oil, and these higher fatty acid are given to concrete target. In addition, as for the thing like 2 thru/or the tetramer of the linseed oil, or the polymer beyond it, the polymerized oil generally widely used for varnish-ization and a metaphor are used. The alkyd resin refers to what is produced by esterifying a part for said oil or higher fatty acid, polyhydric alcohol, and polybasic acid in accordance with the process of publicly known alkyd resin. As polyhydric alcohol, glycerin, trimethylolmethane, trimethylolpropane, A diethylene glycol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, DOTEKAN diol, cyclohexane dimethanol, hydrogenation bisphenol A, diglycerol, polyglycerin, pentaerythritol, JIBENTA erythritol, etc. are mentioned. In addition, a bisphenol A type epoxy resin etc. can be used as polyhydric alcohol. As polybasic acid, phthalic anhydride, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic anhydride, Polycarboxylic acid, such as KISANIDORO phthalic anhydride, or the ester derivative of those is mentioned adipic acid, sebacic acid, succinic acid, dodecanedioic acid, tetrahydro phthalic anhydride, monomethyl substitution tetrahydro phthalic anhydride, and monomethyl anhydrous.

[0019]Next, the resin obtained at the reaction of polyhydric alcohol and fatty acid (and/or, aromatic carboxylic acid) as alkyd resin of use by this invention. The resin obtained at the reaction of polyhydric alcohol, and an acid anhydride (and/or, polybasic acid) and polyhydric alcohol. The resin etc. which are obtained at a reaction with an acid anhydride (and/or, polybasic acid), polyhydric alcohol, and fatty acid (and/or, aromatic carboxylic acid) can show the resin at large generally expressed as alkyd resin, and limitation in particular does not have them.

[0020]as fatty acid --- saturated fatty acid, such as nonylic acid, dodecanoic acid, pulmitic acid, and stearic acid, --- and, Unsaturated fatty acid, such as ricinoleic acid, oleic acid, linolic acid, linolenic acid, and eleostearic acid, as aromatic carboxylic acid, Benzoic acid, 1-(or 2-) naphthalene carboxylic acid, etc. as polybasic acid, Fumaric acid, malonic acid, maleic acid, Malick acid, citraconic acid, itaconic acid, Adipic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, 2,3-(or 2,6-) naphthalene dicarboxylic acid, benzophenone tetracarboxylic acid, etc. as an acid anhydride, A maleic anhydride, anhydrous citraconic acid, itaconic acid anhydride, a succinic anhydride, A dodecenyl succinic anhydride, phthalic anhydride, trimellitic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, KISANIDORO phthalic anhydride etc. can be illustrated to monomethyl substitution tetrahydro phthalic anhydride and monomethyl anhydrous, and the alkyd resin of the request by blending and carrying out the pyrogenetic reaction of these at an arbitrary rate can be obtained.

[0021]Next, as petroleum resin of use, the fraction of 200-300 \*\* of boiling points obtained in disassembly of petroleum or the case of refining is used as a starting material by this invention, it is resin manufactured by a publicly known method --- desirable --- C5 system --- petroleum resin and its carboxylic acid denaturation thing, or a cyclopentadiene. The cyclopentadiene system resin produced by carrying out thermal polymerization of the cyclopentadienes like methylocyclopentadienes and these dimers, and trimers (dicyclopentadiene etc.) (tricyclo pentadiene etc.), those carboxylic acid denaturation things, etc. can



be illustrated. The carboxylic acid denaturation thing refers to what denaturalized using alpha, such as acrylic acid, maleic acid, a maleic anhydride, and boletic acid, and beta-unsaturated carboxylic acid here. The petroleum modified phenol resin etc. which are produced by making said phenols and said aldehyde react under existence of this petroleum resin can be used.

[0022]Next, as a dryer (D) of use, by this invention, Acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isopentanoic acid, hexanoic acid, 2-ethylbutanoic acid, Naphthenic acid, octylic acid, nonanoic acid, decanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, Isooctane acid, isononanoic acid, lauryl acid, palmitic acid, stearic acid, Oleic acid, linolic acid, neo decanoic acid, BASA tic acid, seca NOIKKU acid, Telloil fatty acid, linseed-oil fatty acid, soybean oil fatty acid, dimethylhexano IKKU acid, Metal salt of organic carboxylic acid, such as 3,5,5-trimethyl hexano IKKU acid and dimethyl octanoic acid. For example, in order that it may be usable and the compound of the publicly known public use of calcium, cobalt, lead, iron, manganese, zinc, zirconium salt, etc. may promote the printer's ink surface and internal hardening, these plurality can also be used, using it together suitably.

[0023]A 1,10-phenanthroline given in JP,H4-334393,A, The manganese / acetic acid / 1,10-phenanthroline compound complex obtained at a reaction with the metal complex formed with polyvalent metal and carboxylic acid, for example, manganese acetate, and a 1,10-phenanthroline, The manganese / octylic acid / 1,10-phenanthroline compound complex obtained at the reaction of octylic acid manganese and a 1,10-phenanthroline, The manganese / naphthenic acid / 1,10-phenanthroline compound complex obtained at the reaction of manganese naphthenate and a 1,10-phenanthroline, The manganese / tall oleic acid / 1,10-phenanthroline compound complex obtained at the reaction of tall oil manganese and a 1,10-phenanthroline, The iron / naphthenic acid / 1,10-phenanthroline compound complex obtained at the reaction of naphthenic acid iron and a 1,10-phenanthroline. It is usable in the compound etc. of working example [ in the document concerned ] 1 thru/or working example 6 description of the cobalt / neo decanoic acid / 1,10-phenanthroline compound complex obtained at the reaction of neo decanoic acid cobalt and a 1,10-phenanthroline. It is also possible to encapsulate and use these dryers by the undissolved substance of the solvent of use by this invention.

[0024]Next, if it is a solvent which can dissolve solid resin at the drying oil and the ordinary temperature of use by this invention as a solvent (E) of use by this invention, there will be no limitation in particular, but it sets to use it as lithography ink, and the petroleum solvent of a high boiling point is generally used. As such a solvent, the hydrocarbon system solvent by which normal use is carried out as what is called a number solvent can be mentioned. For example, the No. 1 spindle oil made from Nippon Oil Chemicals, O item solvent L, O item solvent M, O item solvent H, the No. 4 solvent, the No. 5 solvent, Initial boiling points, such as the No. 6 solvent, the No. 7 solvent, the die allene 168, and alkene 56NT, a not less than 200 \*\* petroleum solvent, An aromatic component is called the aroma free solvent made from Nippon Oil Chemicals whose initial boiling point is a not less than 200 \*\* petroleum solvent at 1% or less, for example, the AF solvent No. 4, the AF solvent No. 5, the AF solvent No. 6, the AF solvent No. 7, etc. are used suitably.

[0025]Next, as paints (F) of use, this invention can show an inorganic pigment and an organic color. As an inorganic pigment, the chrome yellow, zinc yellow,

Prussian blue, barium sulfate, Kad Mim Red, Titanium oxide, a flower of zinc, rouge, an alumina white, calcium carbonate, ultramarine, carbon black, graphite, aluminium powder, red ocher, etc. as an organic color, A beta-naphthol system, a beta-oxynaphthoic acid system, a beta-oxynaphthoic acid system Ali Lido system, Soluble azo pigment, such as an acetoacetic acid Ali Lido system and a pyrazolone system, a beta-naphthol system, A beta-oxynaphthoic acid system Ali Lido system, acetoacetic acid Ali Lido system monoazo, Insoluble azo pigment, such as acetoacetic acid Ali Lido system JISUAZO and a pyrazolone system, Copper copper phthalocyanine blue, halogenation (chlorine or bromination) copper copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine pigment, such as sulfonation copper copper phthalocyanine blue and metal free phthalocyanine, a quinaeridone series, a dioxazine system, and the Indanthrene system (the Piran TRON and anthanthrene.) It is usable in the various paints of the publicly known public use of polycyclic type paints, such as isoindolinone systems, such as indanthrene, anthra pyrimidine, flavanthrene, a thioindigo system, an anthraquinone system, a peri non system, and a perylene system, a metal complex system, and a kino PUTARON system, heterocyclic paints, etc.

[0026]To the printer's ink in this invention, it is possible to add other adjuvants if needed. As an antifriction agent, an antiblocking agent, a slide agent, and a score-mark inhibitor, Carnauba wax, haze wax, lanolin, a montan wax, paraffin wax, Synthetic WAXKUSU, such as natural wax, such as microcrystallin wax, the Fischer TOROPUSU wax, polyethylene wax, polypropylene wax, a polytetrafluoroethylene wax, a polyamide wax, and a silicone compound, can be illustrated. As an anti-skinning agent, oxime, such as phenols, such as cresol, guaiacol, and o-isopropyl phenols, and BUCHIRARUDOKISHIMU, methylethyl ketoxime, and cyclohexanone oxime, can be mentioned.

[0027]In a varnish, it is possible to use the gel varnish which added the gelling agent and increased the degree of cross linking of resin further. As such a gelling agent, although a metal complex is generally used, an aluminium complex compound can be mentioned as a typical compound. As such an aluminium complex compound, annular aluminium compounds. For example, annular aluminum oxide KUTETO (Kawaken Fine Chemicals: Algoma 800A), Annular aluminum oxide stearate (Kawaken Fine Chemicals: Algoma 1000S) etc., Aluminum alcoholates, for example, aluminum ethylate, aluminum isopropylate (Kawaken Fine Chemicals: AIPD), Aluminum sec-butyrate (Kawaken Fine Chemicals: ASPD), Aluminum isopropylate mono-sec-butyrate (Kawaken Fine Chemicals: AMD) etc., Aluminum alkyl acetate (hope medicine manufacture: Chelope-Al-EB2), for example, aluminum di-n-butoxide ethylacetoacetate, Aluminum di-n-butoxide methylacetoacetate (hope medicine manufacture: Chelope-Al-MB2), Aluminum di-iso-butoxide methylacetoacetate (hope medicine manufacture: Chelope-Al-MB12), aluminum di-iso-butoxide ethylacetoacetate (hope medicine manufacture: Chelope-Al-EB102), Aluminum di-iso-PUROPOKI side ethylacetoacetate (hope medicine manufacture: Chelope-Al-EP12, Kawaken Fine Chemicals:ALCH), Aluminum \*\*\*\*- tris (ethylacetoacetate) (Kawaken Fine Chemicals: ALCH-TR), Aluminum \*\*\*\*- tris (acetylacetonate) (Kawaken Fine Chemicals: aluminum chelate A), Aluminum \*\*\*\*-\*\*\*\* (ethylacetoacetate)-monoacetyl acetate (Kawaken Fine Chemicals: aluminum chelate D) etc., Aluminum acetylacetonate, such as aluminum soap (made by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.), for example, aluminum stearate, aluminum oleate, aluminum NAFUTENETO, and aluminum laurate, etc. can be illustrated. Normal use of these gelling agents is carried out in 0.1 to 10% of the weight of the range to varnish 100 weight

section.

[0028]The cyclic dipeptide which has the character to make oil and fat gel, as other gelling agents. For example, JP,7-247473,A, JP,7-247474,A, and cyclic dipeptide given in JP,7-247475,A, Bisamide, such as ethylenebis (12-hydroxyoctadecanoic acid) AMAIDO given in the bisamide, for example, JP,5-320617,A, which has the character to make an organic fluid gel. The powdered aluminum magnesium compound which has a layer system given in JP,1-164432,A. For example, it is possible to use suitably an aluminum-Mg-hydroxy KAPURI rate, aluminum-Mg-hydroxy Millis Taft, aluminum-Mg-hydroxy palmitate, aluminum-Mg-hydroxystearate, aluminum-Mg-HIDOROKI behenate, etc. [0029]The blending ratio of each ingredient which hits using the hardenability resin composition in this invention as printer's ink, as opposed to printer's ink 100 weight section of a result -- paints (F) -- 10- solid resin (C) of a solvent (E) is [ 35% of the weight of the range, and drying oil (A) / 0.1 to 10% of the weight of the range ] preferred [ at ordinary temperature / ten to 40% of the weight ] for an active oxygen generating agent (B) ten to 50% of the weight two to 35% of the weight. In actually manufacturing printer's ink, Usually, disperse composition of the paints is carried out to the varnish (and/or, gel varnish which added said gelling agent on this varnish, and was adjusted to it) by which the mixture solution of the drying oil (and ordinary temperature solid resin) may be first carried out with a solvent, and combination mixing of an active oxygen generating agent and a dryer, and the various additive agents is carried out further, and it is manufactured. For a tack and flow adjustment, drying oil or a solvent is blended further suitably, and it is manufactured.

[0030]thus, the obtained printer's ink is dried -- making -- if it hits, after printing this ink with an offset press on an impression paper (usually papers, such as art paper, coat paper, and paper of fine quality), it can attain by being exposed to actinic rays. That is, the active oxygen generating agent of use will be in an optical-pumping singlet state by exposure of actinic rays by this invention, and this excitation state changes to an excitation triplet state promptly. At this time, the energy transfer from the active oxygen generating agent of an excitation triplet state to ground state oxygen arises, and ground state oxygen turns into excitation singlet oxygen which is a kind of active oxygen promptly. This excitation singlet oxygen reacts to the unsaturation groups in the drying oil of use, rosin, or an alkyd resin etc. promptly by this invention, and forms an oxide, and when an intermolecular cross linkage is promoted for this by the catalysis of a dryer, desiccation completes it.

[0031]As a source of an energy line of use, by this invention, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, A high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, A fluorescent lamp, a tungsten lamp, an excimer lamp, an excimer laser. The source of light energy represented by various light sources, such as nitrogen laser, argon ion laser, a helium cadmium laser, helium neon laser, krypton ion laser, various semiconductor lasers, an YAG laser, a light emitting diode, a CRT light source, and a source of plasma light, is raised.

[0032]

[Function]In this invention, the active oxygen which has the character to make oxygen in a ground state excite, and this generated reacts to the carbon-carbon unsaturated bond in the constituent of this invention promptly by the exposure of actinic rays, especially optical exposure, and the active oxygen generating

agent (B) of use forms an oxide. Since it produces more promptly than the oxidation reaction by oxygen of the conventional ground state, this reaction becomes possible [ raising oxidative polymerization speed remarkably ]. On the other hand, since this active oxygen can be generated only by the optical exposure of an effective dose, it will have the character whose desiccation (set) by exposure was quick and which was excellent in preservability. Therefore, it becomes possible by using the hardenability resin composition in this invention to provide printer's ink excellent in drying property and preservability, for example, sheet offset ink, OFF ring ink, offset news ink, offset-water-less version ink, etc.

[0033]

[Example]Hereafter, although this invention is made detailed in working example, this invention is not limited only below. A part shows a weight section among an example.

[0034]The example 1 (manufacture of resol type phenol resin) of manufacture After teaching 652 copies and 1500 copies of toluene, heating 2060 copies and paraformaldehyde to 60 \*\* and dissolving 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol into a stirrer, a reflux condenser, and 4 mouth flask with a thermometer, 10.3 copies of calcium hydroxide is thrown in. You made it react at 4 hours and 110 \*\* at 90 more \*\* for 2 hours, and resol type phenol resin with 4-6 average phenol-nucleus objects was obtained. It rinsed until pH was set to 6-7 after neutralization with the hydrochloric acid aqueous solution in the toluene solution of this this phenol resin. This phenol resin toluene solution is used for a reaction with the rosin shown below as it is.

[0035]The example 2 (manufacture of rosin modified phenolic resin) of manufacture

In a stirrer, a reflux condenser with a mist separator, and 4 mouth flask with a thermometer, 660 copies of China gum rosin are prepared, it heats, blowing nitrogen gas, and after carrying out melting stirring and making it equalize below 200 \*\*, you supplied 670 copies (65% of solid content) of resol type phenol resin obtained in the example 1 of manufacture, and made it react at 270 \*\* for 6 hours. Under the present circumstances, the reaction was made to advance while a reflux condenser with a mist separator recovered toluene and water. Subsequently, rosin modified phenolic resin (RP-1) of the acid value 16, 160 \*\* of resin softening temperatures, and the weight average molecular weight 80,000 was obtained by supplying 57 copies of glycerin, and 0.8 copy of p-toluenesulfonic acid, and making them react at 270 \*\* for 6 hours.

[0036]The example 3 (manufacture of a varnish and a gel varnish) of manufacture The rosin modified phenolic resin (A) obtained in the example 1 of manufacture was prepared [ 52 copies, 15 copies of linseed oil, and AF No. 6 solvent ] for 33 copies into 4 mouth flask, temperature up was carried out, blowing nitrogen gas, it stirred for 30 minutes at 180 \*\*, and 100 copies of varnishes (V-1) were obtained. To the inner 50 copy of 100 copies of these varnishes, 0.6 copy of aluminum system gelling agent ALCH (Kawaken Fine Chemicals) was added, and the gel varnish (GV-1) was obtained by cooking at 180 \*\* for 1 hour.

[0037]37 copies and a gel varnish (GV-1) were used for working example 1 varnish (V-1), 3 rolls were used for 38 copies and six B(TOYO INK MFG. CO., LTD.) 18 copies of charge carmine of a rosy face, dispersedly, farther, four copies and three copies of AF No. 6 solvents were added, and the linseed oil was distributed in a similar manner. Subsequently, 6% of manganese-naphthenate

solution (HAKIMA CHEMICALS, Inc.) was added as a dryer, three copies of benzophenones (BP) were added as 0.5 copy and an active oxygen generating agent, the tack at 25 \*\* obtained 9.0 and the flow obtained the offset ink 1 of 18.0. Immediately after [ carrying out drawdown of this ink 0.15cc to art paper with a RI tester (Akira Seisakusho Co.) 4 cut roll ], Cure for 10 seconds with the ultrahigh pressure mercury lamp of 500W, and, subsequently to, this drawdown printing is cut in the shape of a strip of paper, After pasting it together to another art paper, when time (minute) until ink stops adhering to art paper using RI tester's roll was measured and setting time was found, in the early stages of measurement, the set was already completed, namely, setting time was 0 minute. After carrying out drawdown of this ink on a glass plate by a 75-micrometer applicator, it was 9 hours when drying time (drying time on board) was investigated by finger touch every 30 minutes under the conditions of 25 \*\*/65%RH.

[0038]BP in working example 2 working example 1 was changed into four copies of diethylthio xanthones (kaya cure DETX), and also the completely same operation as working example 1 was performed, and the offset ink 2 was obtained. The setting time of this ink was 0 minute, and drying time on board was 8 hours.

[0039]In comparative example 1 working example 1, BP was not used, and also the completely same operation as working example 1 was performed, and the offset ink 3 was created. The setting time of this ink was 15 minutes, and drying time on board was 9 hours.

[0040]

[Effect of the Invention]By using the hardenability resin composition and varnish containing the active oxygen generating agent in this invention, It becomes possible for a set to become possible [ providing the printer's ink which was quickly excellent in stability on board ], and to be able to respond to improvement in the speed of a printing machine, or to attain the starch freelancer in sheet ink.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249811

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/00	LSY		C 08 L 101/00	LSY
C 09 D 11/02	PSZ		C 09 D 11/02	PSZ
191/00	PCY		191/00	PCY

審査請求 未請求 請求項の数7 〇L (全8頁)

(21) 出願番号	特願平8-60485	(71) 出願人	090222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月18日	(72) 発明者	安池 円 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	早川 水門 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	田井 義之 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、ワニスならびにそれを用いた印刷インキ

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、セット性（乾燥性）および機上安定性に優れた印刷インキを提供することにある。

【解決手段】乾性油、活性酸発生剤、常温で固体の樹脂、さらにはドライヤーとからなる硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解混合してなるワニス、さらに顔料を分散混合してなる印刷インキ。

Cited document 2

(D2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 乾性油（A）、活性酸素発生剤（B）および常温で固体の樹脂（C）とからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 活性酸素発生剤（B）が発生する活性酸素が一重項酸素であることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 活性酸素発生剤（B）が、三重項増感剤であることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 常温で固体の樹脂（C）が、活性フェノール樹脂、アルキド樹脂、および石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4記載の硬化性樹脂組成物に、さらにドライヤー（D）を配合してなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1ないし5記載の硬化性樹脂組成物を、溶剤（E）に溶解混合してなることを特徴とするワニス。

【請求項7】 請求項6記載のワニスに、顔料（F）を分散混合してなることを特徴とする印刷インキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性樹脂組成物、ワニスならびにそれを用いた印刷インキに関し、さらに詳しくは、常温乾燥性に優れた硬化性樹脂組成物、ワニス、ならびにそれをビヒクルとして用いる印刷インキに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、印刷インキにおいては、印刷機の高速化に伴い、乾燥性に優れた印刷インキが求められている。しかしながら、従来の乾性油を使用した酸化重合性の印刷インキでは、その乾燥メカニズムが、基底状態の酸素による、乾性油分子中またはロジン分子中の炭素-炭素不飽和結合の自然酸化反応を利用しているため、酸化および架橋反応速度が遅く、その乾燥性（いわゆるセット時間）が不十分であることが指摘されていた。

【0003】したがって通常は、印刷インキの乾燥性（セット）を向上すべく、ドライヤーを乾燥促進剤として添加することがなされている。その様な乾燥剤としては、ナフテン酸、オクタル酸、ネオデカン酸などの有機カルボン酸の金属塩、たとえばカルシウム、コバルト、鉛、鉄、マンガン、亜鉛、ジルコニウム塩などが知られており、印刷インキ表面および内部酸化を促進するために、これらの複数を適宜混合して使用している。しかしながら、これらドライヤーによる酸化重合の促進は、一般的には、基底状態の酸素分子による酸化反応によって生成した酸化物を分解する反応促進剤としての作用であり、酸素による酸化反応の促進剤としては不十分であ

る。そこで、乾性油の酸化反応をさらに早め、且つ保存性にも優れたインキが必要とされてきた。

【0004】また、一方では、紫外線硬化型のビヒクルを使用することによって、紫外線照射下で短時間で硬化・架橋する紫外線硬化型印刷インキが開発され、実用化されている。しかしながら、これら紫外線硬化型インキにおいては、短時間での乾燥性は可能になったものの、架橋・重合反応が短時間で生じる故に硬化歪みが生じやすく、基材への密着不良、あるいは未反応低分子物の残存などの課題が生じている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、炭素-炭素不飽和結合の酸化反応性に優れた活性酸素を利用することによって酸化反応を促進せしめ、インキの乾燥性を著しく向上させ、その結果として高濃印刷を可能にし、且つ乾燥不良によって生ずる裏送り、差付き、ステイキング、ブロッキング、マイグレーションなどの耐トラブル性能に優れた印刷インキを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は先ず、乾性油（A）、活性酸素発生剤（B）および常温で固体の樹脂（C）とからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物であり、ついで該硬化性樹脂組成物にドライヤーを添加してなる硬化性樹脂組成物であり、また、これら硬化性樹脂組成物を溶剤にて溶解混合したワニスであり、またさらに、該ワニスに顔料を分散混合した印刷インキである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。先ず、本発明で用いられる乾性油（A）としては、分子内に少なくとも1つ以上の炭素-炭素二重結合を有するエステル化合物を示し、炭素原子数が3〜25で且つ二重結合を少なくとも1つ以上有する不飽和酸（例えばアクリル酸、ブテン酸、ヘキセン酸、オクタン酸、ドデセン酸、リノール酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸）と、ヒドロキシ基を少なくとも2つ以上有する多価アルコール（例えばヘキサジオールなどのアルキルジオール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど）のエステル化合物、さらには上記不飽和酸と飽和酸との混合物とのエステル化合物である合成脂肪酸あるいは天然脂肪酸を挙げることができる。天然脂肪酸として代表的な化合物は、シナキリ油、アマニ油、大豆油、サフラワー油、キリ油などが挙げられ、その他アマニ油を重合したアマニ油スタンダード油、ヒマシ油を脱水して得られる脱水ヒマシ油、脂肪酸（例えばキリ油）を無水マレイン酸で変性し

て得られるマレイン化油、前記乾性油とステレン（またはビニルトルエンなど）と共重合して得られるステレン化油（またはビニルトルエン化油）などの合成乾性油などを例示することができる。

【0008】次に、本発明で使用される活性酸素発生剤（B）としては、活性線の照射によって三重項酸素を発生させる性能を有する化合物であれば特に限定はないが、紫外（200nm）～近紫外（400nm）領域の光吸収性を有し、三重項エネルギーレベルが155kJ/mol以上あり、且つ系間交叉効率が少なくとも0.01以上である化合物が好適に用いられる。このような増感剤（B）の具体例としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ナフタセン誘導体、ペリレン誘導体、ペンタセン誘導体等の縮合多環芳香族誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、キサントン誘導体、チオキサンテン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロニン誘導体、オキサゾール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラビラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブナフトロシアニン誘導体、ビリリウム誘導体、チオビリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アズレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等があげられ、その他さらに具体的には大河原信雄、「色素ハンドブック」（1986年、講談社）、大河原信雄編、「機能性色素の化学」（1981年、シーエムシー）、池田忠三郎ら編、「特許機能材料」（1986年、シーエムシー）に記載の色素および増感剤があげられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外から近紫外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤があげられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。

【0009】特に本発明において好適に用いられる化合物としては、例えば、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン誘導体、（チオ）キサンテン誘導体、（チオ）キサンテン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体などの紫外線領域に吸収を有する三重項増感剤を挙げる

ことができる。

【0010】次に、本発明で使用する、常温で固体の樹脂（C）について説明する。その様な樹脂としては、変性フェノール樹脂、アルキド樹脂、石油樹脂およびポリウレタン樹脂などを例示することができる。先ず変性フェノール樹脂の例としては、ロジン変性フェノール樹脂が挙げられ、

（1）ロジン変性フェノール樹脂（タイプ1）

ロジン類と、レゾール型もしくはノゾラック化した後レゾール化するフェノール（および/または置換フェノール）樹脂（以下フェノール樹脂という）を加熱反応させて得られるロジン変性フェノール樹脂。

（2）ロジン変性フェノール樹脂（タイプ2）

ロジン類、フェノール樹脂および多価アルコールを加熱反応して得られるロジン変性フェノール樹脂。

（3）ロジン変性フェノール樹脂（タイプ3）

ロジン類、フェノール樹脂、多価カルボン酸および多価アルコールを加熱反応して得られるロジン変性フェノール樹脂。

（4）ロジン変性フェノール樹脂（タイプ4）

ロジン類、フェノール樹脂、ヒドロキシカルボン酸および多価アルコールを加熱反応して得られるロジン変性フェノール樹脂。

（5）ロジン変性フェノール樹脂（タイプ5）

ロジン類、フェノール樹脂、石油樹脂および多価アルコールを加熱反応して得られるロジン変性フェノール樹脂。

（6）ロジン変性フェノール樹脂（タイプ6）

ロジン類、フェノール樹脂、ビニル化油、ビニル化高級脂肪酸またはビニル化アルキッド樹脂から選択される少なくとも一種のビニル化化合物と、多価アルコールとを加熱反応して得られるロジン変性フェノール樹脂、などのロジン変性フェノール樹脂類を例示することができる。これらのロジン変性フェノール樹脂類は単独または2種以上を併用することが可能である。

【0011】ここで、ロジン類としては、ガムロジン、ウッドロジン、インドネシアロジン、トール油ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、水添加ロジンなどを使用することができるが、これらは単独でも2種以上の併用でも良い。レゾール型もしくはノゾラック化した後レゾール化するフェノール（および/または置換フェノール）樹脂を製造するために使用可能な（置換）フェノール類としては、フェノール、炭素数が1～20の直鎖、分岐または環状アルキル基で置換されたアルキル置換フェノール類、例えばp-クレゾール、m-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、p-アミルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-ヘキシルフェノール、p-シクロヘ



キシルフェノール、*p*-オクチルフェノール、4-  
 (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、  
*p*- (2-エチルヘキシル)フェノール、*p*-ノニルフェ  
 ノール、*p*-デシルフェノール、*m*-デシルフェノ  
 ール、*p*-ドデシルフェノール、*m*-ドデシルフェノ  
 ール、*p*-ウンデシルフェノール、*m*-ウンデシルフェ  
 ノール、*p*-トリデシルフェノール、*m*-トリデシルフェ  
 ノール、*p*-テトラデシルフェノール、*m*-テトラデシ  
 ルフェノール、*p*-ペンタデシルフェノール、*m*-ペン  
 タデシルフェノール、*p*-ヘキサデシルフェノール、*m*-  
 ヘキサデシルフェノール、*p*-ヘプタデシルフェノ  
 ール、*m*-ヘプタデシルフェノール、3- (1-メチルヘ  
 キシル)フェノール、3- (1-メチルウンデシル)フェ  
 ノール、3- (1-メチルペンタデシル)フェノ  
 ール、3- (1-メチルノナデシル)フェノール、4-*α*-  
 クミルフェノールなど、芳香環置換数が6~19のア  
 リール基で置換されたアリール置換フェノール、*p*-フ  
 ェニルフェノール、4- (1-トリル)フェノールな  
 ど、ビスフェノール類、例えばビスフェノールA、ビス  
 フェノールF、ビスフェノールB、テトラブROM化ビス  
 フェノールAなど、またさらにはカルボキシ基を含有  
 するフェノール類、例えばサリチル酸、*p*-ヒドロキシ  
 安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシフェニ  
 ルプロピオン酸などを例示することができる。これらの  
 フェノール類は、フェノール樹脂を製造する際に、単独  
 あるいは2種以上を併用することが可能である。

【0012】ここで、上記フェノール類を用いて相当す  
 るフェノール樹脂の製造方法としては、前記フェノール  
 類とアルデヒド類とを水系あるいは有機溶媒中でアルカ  
 リ触媒の存在下で加熱反応する方法、すなわちレゾール  
 型フェノール樹脂の製造方法、あるいは前記フェノール  
 類とアルデヒド類とを水系あるいは有機溶媒中で酸性触  
 媒の存在下で加熱反応して先ずノボラック型フェノール  
 樹脂を製造した後、アルデヒド類およびアルカリ触媒の  
 存在下で加熱反応せしめレゾール化したフェノール樹脂  
 を得る方法を示すことができる。使用されるアルデヒド  
 類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒ  
 ド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブ  
 テルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、グリオキサ  
 ールまたはフルフタルなどが、アルカリ触媒としては  
 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム  
 などが、酸性触媒としては酢酸、塩酸、硫酸、次亜硫酸、  
 硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチル硫  
 酸、トリフルオロメチル酢酸などを挙げることができ  
 る。ここで得られるフェノール樹脂の重合度として好ま  
 しいものは、フェノール樹脂が少なくとも2ユニット以  
 上、より好ましくは3ユニット以上のものが溶解性の観  
 点から好ましい。

【0013】タイプ2のロジン変性フェノール樹脂に使  
 用される多価アルコール類とは、分子内にヒドロキシ

基を2つ以上有する化合物を意味し、具体的にはエチレ  
 ングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング  
 リコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコ  
 ール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコ  
 ール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメ  
 チロールエタン、トリメチロールプロパン、エトキシ化  
 トリメチロールプロパン、プロポキシ化トリメチロール  
 プロパン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリト  
 ール、ジペンタエリスリトール、フルビトールなどの脂  
 肪族型多価アルコール、トリス (2-ヒドロキシエチル)  
 イソシアヌレートのごときイソシアヌル酸類を例示  
 することができる。これら多価アルコールは、タイプ1  
 のロジン変性フェノール樹脂を製造した後に添加し、加  
 熱反応させエステル化反応をせしめる方法が一般的に用  
 いられるが、タイプ1のロジン変性フェノール樹脂製造  
 時に添加し反応せしめることも可能である。

【0014】反応は触媒フリーでも進行するが、酢酸、  
 塩酸、硫酸、次亜硫酸、硫酸、*p*-トルエンスルホン  
 酸、トリフルオロメチル硫酸、トリフルオロメチル酢  
 酸、トリフェニルホスファート、トリフェニルホスファ  
 イトなどの酸触媒存在下、あるいはテトラブチル鉛コ  
 ホート、モノブチルチンオキサイド、ジルコニウムテ  
 テレート、テトラブチルチンオキサイドなどの金属錯体触媒  
 存在下、あるいは酸化マグネシウム、水酸化マグネシウ  
 ム、炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、酢酸マグ  
 ネシウム、硫酸マグネシウム、および硫酸マグネシウム  
 などのマグネシウム塩類などの存在下において反応を促  
 進させることが可能である。

【0015】タイプ3のロジン変性フェノール樹脂を製  
 造するに当たって使用される多価カルボン酸類として  
 は、アジピン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無  
 水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)  
 トリメリット酸などが例示される。タイプ4のロジン変  
 性フェノール樹脂を製造するに当たって使用されるヒド  
 ロキシカルボン酸としては、分子内にヒドロキシ基と  
 カルボキシ基の両官能基を少なくとも1つずつ有する  
 化合物であれば使用可能で、具体的には1,2-ヒドロキ  
 シデカン酸、3-ヒドロキシミズチリン酸、1,6-ヒ  
 ドロキシヘキサデカン酸、1,2-ヒドロキシステアリン  
 酸などを例示することができる。

【0016】タイプ5のロジン変性フェノール樹脂を製  
 造するに当たって使用される石油樹脂とは、石油の分解  
 または改質の際に得られる沸点20~300℃の留分を  
 出発原料として、公知の方法で製造される樹脂であり、  
 好ましくはC<sub>9</sub>系石油樹脂およびそのカルボン酸変性物  
 あるいはシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジ  
 エン及びこれらの二量体 (ジシクロペンタジエンなど)、  
 三量体 (トリシクロペンタジエンなど) のごときシクロ  
 ペンタジエン類を熱重合して得られるシクロペンタジ  
 エン系樹脂およびそれらのカルボン酸変性物などが例示で

さる。ここでカルボン酸変性物とは、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を用いて変性したものをいう。

【0017】タイプ6のロジン変性フェノール樹脂を製造するに当たって使用されるビニル化油、ビニル化高級脂肪酸またはビニル化アルキッド樹脂のビニル化合物とは、油、高級脂肪酸またはアルキッド樹脂を必要に応じて炭化水素系の溶剤に溶解したもの、ラジカル開始剤の存在下に通常の溶液型ラジカル重合法と同様の方法にて、ビニル系単量体を重合して得られたものをいう。ビニル系単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体が好ましい。その他、スチレン系単量体以外の単量体としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシ基を有する単量体、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基を有する単量体、その他、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-イソプロピルメチルアクリルアミド、N-イソプロピルメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル等のビニル単量体も使用しうる。

【0018】油、高級脂肪酸とは、一般にアルキッド樹脂に使用されている油またはその高級脂肪酸があげられ、具体的にはトール油、桐油、大豆油、サフラワー油、脱水和マシ油、アマニ油または桐油およびこれら的高级脂肪酸があげられる。この他に一般にワニス化に広く用いられる重合油、たとえばアマニ油の2ないし4量体またはそれ以上の重合体のごときものも使用される。また、アルキッド樹脂とは前記油または高級脂肪酸分、多価アルコール、多塩基酸を公知のアルキッド樹脂の製法に従いエステル化して得られるものをいう。多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、ドデカンジオール、シクロヘキサングリコール、水添ビスフェノールA、ジグリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。また、その他にビスフェノールA型エポキシ樹脂等も多価アルコールとして使用しうる。多塩基酸として無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、コハク酸、ドデカン二酸、テトラヒドロ無水フタル酸、モノメチル置換テトラ

ヒドロ無水フタル酸、モノメチル無水ヘキサヒドロ無水フタル酸等のポリカルボン酸類またはそのエステル結晶体等が挙げられる。

【0019】次に本発明で使用するアルキッド樹脂としては、多価アルコールと脂肪酸（および/または芳香族カルボン酸）との反応で得られる樹脂、多価アルコール、酸無水物（および/または多塩基酸）と多価アルコールとの反応で得られる樹脂、酸無水物（および/または多塩基酸）、多価アルコールおよび脂肪酸（および/または芳香族カルボン酸）との反応で得られる樹脂など、一般的にアルキッド樹脂と表される樹脂全般を示すことができ、特に限定はない。

【0020】脂肪酸としては、ノニル酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの飽和脂肪酸および、リノール酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸などの不飽和脂肪酸を、芳香族カルボン酸としては、安息香酸、1-（または2-）ナフタレンカルボン酸などを、多塩基酸としては、フマル酸、マロン酸、マレイン酸、マリック酸、シトラコン酸、イタコン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、トリメリット酸、2,3-（または2,6-）ナフタレンジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などを、酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、モノメチル置換テトラヒドロ無水フタル酸、モノメチル無水ヘキサヒドロ無水フタル酸などを例示することができ、これらを任意の割合で配合し加熱反応せしめることによる所望のアルキッド樹脂を得ることができる。

【0021】次に本発明で使用する石油樹脂としては、石油の分解または改質の際に得られる沸点200〜300℃の留分を出発原料として、公知の方法で製造される樹脂であり、好ましくはC5系石油樹脂およびそのカルボン酸変性物あるいはシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン及びこれらの二量体（ジシクロペンタジエンなど）、三量体（トリシクロペンタジエンなど）のごときシクロペンタジエン類を熱重合して得られるシクロペンタジエン系樹脂およびそれらのカルボン酸変性物などが例示できる。ここでカルボン酸変性物とは、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を用いて変性したものをいう。また、該石油樹脂の存在下に、前記フェノール類および前記アルデヒド類とを反応させて得られる石油変性フェノール樹脂なども使用することができる。

【0022】次に本発明で使用するドライヤー（D）としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソペンタン酸、ヘキサノ酸、2-エチル酪酸、ナフテン酸、オクタノ酸、ノナン酸、デカン酸、2-エチルヘキサノ酸、イソオクタノ酸、イソノナン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ス

テアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、パーサチン酸、セカノイック酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ジメチルヘキサノイック酸、2, 5, 5-トリメチルヘキサノイック酸、ジメチルオクタノイック酸などの有機カルボン酸の金属塩、たとえばカルシウム、コバルト、鉛、鉄、マンガン、亜鉛、ジルコニウム塩などの公知公用の化合物が使用可能であり、印刷インキ表面および内部硬化を促進するために、これらの複数を適宜併用して使用することもできる。

【0023】また、特開平4-334393号に記載の1, 10-フェナントロリン、多価金属およびカルボン酸とで形成される金属錯体、例えば酢酸マンガンと1, 10-フェナントロリンとの反応で得られるマンガン/酢酸/1, 10-フェナントロリン複合錯体、オクテル酸マンガンと1, 10-フェナントロリンとの反応で得られるマンガン/オクテル酸/1, 10-フェナントロリン複合錯体、ナフテン酸マンガンと1, 10-フェナントロリンとの反応で得られるマンガン/ナフテン酸/1, 10-フェナントロリン複合錯体、トール油マンガンと1, 10-フェナントロリンとの反応で得られるマンガン/トール油酸/1, 10-フェナントロリン複合錯体、ナフテン酸鉄と1, 10-フェナントロリンとの反応で得られる鉄/ナフテン酸/1, 10-フェナントロリン複合錯体、ネオデカン酸コバルトと1, 10-フェナントロリンとの反応で得られるコバルト/ネオデカン酸/1, 10-フェナントロリン複合錯体などの、当該文献における実施例1ないし実施例6記載の化合物などが使用可能である。さらに、これらドライヤーを本発明で使用する溶剤の非溶解性の物質でカプセル化し用いることも可能である。

【0024】次に本発明で使用する溶剤(E)としては、本発明で使用する乾性油および常温で固体の樹脂を溶解可能な溶剤であれば特に限定はないが、平版印刷インキとして使用するには、高沸点の石油系溶剤が一般的に用いられる。その様な溶剤としては、いわゆるナフバーソルベントとして通常使用される炭化水素系溶剤を挙げることができ、例えば、日本石油化学(株)製の1号スピンドル油、O号ソルベントI、O号ソルベントM、O号ソルベントH、4号ソルベント、5号ソルベント、6号ソルベント、7号ソルベント、ダイアレン16S、アルケン56NTなどの初留点が200℃以上の石油系溶剤、芳香族成分が1%以下で初留点が200℃以上の石油系溶剤である日本石油化学(株)製のアロマフリーソルベントと呼ばれる、例えばAFソルベント4号、AFソルベント5号、AFソルベント6号、AFソルベント7号などが好適に用いられる。

【0025】次に本発明で使用する顔料(F)としては、無機顔料および有機顔料を示すことができる。無機顔料としては炭鉛、亜鉛黄、鉛黄、硫酸バリウム、カドミ

レッド、酸化チタン、亜鉛華、并相、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉、ベンガラなどが、有機顔料としては、 $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系アリリド系、アセト酢酸アリリド系、ピラゾロン系などの溶性アゾ顔料、 $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系アリリド系、アセト酢酸アリリド系モノアゾ、アセト酢酸アリリド系ジスアゾ、ピラゾロン系などの不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化(塩素または臭素化)銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドン系、ジオキサジン系、スレン系(ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノ系、ペリノン系、ペリレン系など)、イノインドリノン系、金属錯体系、キノフクロン系などの多環式顔料および複素環式顔料などの公知公用の各種顔料が使用可能である。

【0026】本発明における印刷インキには、必要に応じてその他の補助剤を添加することが可能である。耐寒剤、ブロッキング防止剤、スベリ剤、スリキズ防止剤としては、カルナバワックス、本ろう、ラノリン、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの天然ワックス、フィッシュヤードロブスワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス、ポリアミドワックス、およびシリコーン化合物などの合成ワックスを例示することができる。また皮膜防止剤としては、クレゾール、グアヤコール、 $\alpha$ -イソプロピルフェノールなどフェノール類および、ブチラルドキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシムなどオキシム類などを挙げる事ができる。

【0027】またさらにワニスにおいては、ゲル化剤を添加し樹脂の架橋度をさらに増進したゲルワニスを使用することが可能である。その様なゲル化剤としては、一般的には金属錯体が用いられるが、代償的な化合物としてアルミニウム錯体化合物を挙げることができる。その様なアルミニウム錯体化合物としては、環状アルミニウム化合物類、例えば環状アルミニウムオキサイドオクテート(川研ファインケミカル:アルゴマー800A)、環状アルミニウムオキサイドステアレート(川研ファインケミカル:アルゴマー1600S)など、アルミニウムアルコラート類、例えば、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート(川研ファインケミカル:AIPD)、アルミニウム- $\epsilon$ - $\epsilon$ -ブチレート(川研ファインケミカル:ASPD)、アルミニウムイソプロピレート-モノ- $\epsilon$ - $\epsilon$ -ブチレート(川研ファインケミカル:AMD)など、アルミニウムアルキルアセテート類、例えばアルミニウム- $\gamma$ - $\gamma$ -ブトキシ

11

ド-エチルアセトアセテート（ホープ製薬：Chelope-A1-EB2）、アルミニウムジ-iso-ブトキシサイド-メチルアセトアセテート（ホープ製薬：Chelope-A1-MB2）、アルミニウムジ-iso-ブトキシサイド-メチルアセトアセテート（ホープ製薬：Chelope-A1-MB12）、アルミニウムジ-iso-ブトキシサイド-エチルアセトアセテート（ホープ製薬：Chelope-A1-EB102）、アルミニウムジ-iso-ブトキシサイド-エチルアセトアセテート（ホープ製薬：Chelope-A1-EP12、川研ファインケミカル：ALCH）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）（川研ファインケミカル：ALCH-TR）、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）（川研ファインケミカル：アルミキレート-A）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）-モノアセチルアセトナート（川研ファインケミカル：アルミキレート-D）など、アルミニウム石鹸、例えばアルミニウムステアレート（日本油脂（株）製）、アルミニウムオレエート、アルミニウムナフテナート、アルミニウムラウレートなど、およびアルミニウムアセチルアセトナートなどを例示することができる。これらのゲル化剤は、ワニス100重量部に対し、0.1重量%から10重量%の範囲で通常使用される。

【0028】また、その他のゲル化剤として、油酸類をゲル化せしめる性質を有する環状ジヘブチド酸、例えば特開平7-247473、特開平7-247474および特開平7-247475に記載の環状ジヘブチド酸、有機液体をゲル化せしめる性質を有するビスアミド類、例えば特開平5-320617に記載のエチレンビス

（1,2-ヒドロキシシクタンデカン酸）アミドなどのビスアミド類、特開平1-164432記載の等構造を有する粉末状のアルミニウム-マグネシウム化合物、例えばA1-Mg-ヒドロキシカプリレート、A1-Mg-ヒドロキシミリステート、A1-Mg-ヒドロキシパルミテート、A1-Mg-ヒドロキシステアレート、A1-Mg-ヒドロキベヘネートなどを適宜使用することが可能である。

【0029】本発明における硬化性樹脂組成物を、印刷インキとして使用するに当たっての各成分の配合割合は、仕上りの印刷インキ100重量部に対し、原料

(F)が10~35重量%の範囲、乾性油(A)が2~35重量%、溶剤(E)が10~50重量%、常温で固体の樹脂(C)が10~40重量%、活性酸素発生剤

(B)が0.1~10重量%の範囲が好適である。また、印刷インキを実際に製造するに当たっては、通常まず乾性油（および常温で固体の樹脂）を溶剤によって混合溶解せしめ得られるワニス（および/または該ワニスに前記ゲル化剤を添加して調整されたゲルワニス）に原料を分散配合し、さらに活性酸素発生剤およびドライヤー、各種添加剤を配合混合し製造される。またタックお

12

よびフロー調整のために、さらに乾性油あるいは溶剤を適宜配合し製造される。

【0030】この様にして得られた印刷インキを乾燥せしめるに当たっては、該インキを例えばオフセット印刷機にて被印刷体（通常はアート紙、コート紙、上質紙などの紙）上に印刷した後、活性線に暴露することにより達成できる。すなわち、本発明で使用する活性酸素発生剤が活性線の暴露により光起超三重項状態となり、該励起状態は速やかに励起三重項状態に移移する。この時、励起三重項状態の活性酸素発生剤から基底状態酸素へのエネルギー移動が生じ、基底状態酸素は速やかに活性酸素の一種である励起三重項酸素となる。この励起三重項酸素は、本発明で使用する乾性油中、ロジン中、あるいはアルキッド樹脂中などの不飽和基と速やかに反応し酸化物を形成し、これがドライヤーの触媒作用によって分子間架橋が促進されることにより乾燥が完了する。

【0031】本発明で使用するエネルギー源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、窒素レーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ヘリウムネオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、各種半導体レーザー、YAGレーザー、発光ダイオード、CRT光源、プラズマ光源等の各種光源に代表される光エネルギー源があげられる。

【0032】

【作用】本発明において使用する活性酸素発生剤(B)は、活性線の照射、特に光照射により、基底状態にある酸素を励起せしめる性質を有し、これにより発生した活性酸素は、本発明の組成物中の炭素-炭素不飽和結合と速やかに反応し酸化物を形成する。この反応は、従来の基底状態の酸素による酸化反応より速やかに生じるため、酸化重合速度を著しく高めることが可能となる。一方、該活性酸素は、有効量の光照射によってのみ発生することが可能であるため、照射による乾燥（セット）は速く、且つ保存性には優れた性質を有することとなる。したがって、本発明における硬化性樹脂組成物を用いることによって、乾燥性と保存性に優れた印刷インキ、例えば、枚葉オフセットインキ、オフ輪インキ、オフセット新聞インキ、オフセット水無し版インキなどを提供することが可能となる。

【0033】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細にするが、本発明は下記のものに限定されるものではない。尚、例中、部は重量部を示す。

【0034】製造例1（レゾール型フェノール樹脂の製造）

攪拌器、還流冷却器、温度計付きの4口フラスコ中に、4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェ

ノールを2060部と、パラホルムアルデヒドを652部と、トルエンを1300部仕込み、60℃まで加熱し溶解した後、水酸化カルシウムを10、3部投入する。さらに90℃で4時間と110℃で2時間反応せしめ、平均フェノール換体数4～6のレゾール型フェノール樹脂を得た。この該フェノール樹脂のトルエン溶液を塩酸水溶液中で中和後、pHが6～7になるまで水洗を行った。該フェノール樹脂トルエン溶液は、以下に示すロジンとの反応にそのまま使用する。

【0035】製造例2（ロジン変性フェノール樹脂の製造）

攪拌器、水分離器付き遠流冷却器、温度計付きの4つ口フラスコ中に、中国ダムロジン660部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱し、200℃以下で溶解攪拌し均一化せしめた後、製造例1にて得られたレゾール型フェノール樹脂670部（固形分65%）を投入し270℃で6時間反応せしめた。この際、トルエンと水を水分離器付き遠流冷却器で回収しながら反応を進行せしめた。次いで、グリセリン57部とp-トルエンスルホン酸を、8部投入し270℃で6時間反応せしめることにより酸価16、樹脂軟化点160℃、重量平均分子量8万のロジン変性フェノール樹脂（RP-1）を得た。

【0036】製造例3（ワニスおよびゲルワニスの製造）

製造例1で得たロジン変性フェノール樹脂（A）を52部、アマニ油15部、AF6号ソルベントを33部を4つ口フラスコ中に仕込み、窒素ガスを吹き込みながら昇温し、180℃で30分間攪拌しワニス（V-1）を100部得た。該ワニス100部の内50部に、アルミニウム系ゲル化剤ALCH（川研ファインケミカル）を0、6部添加し、180℃で1時間クッキングすることによりゲルワニス（GV-1）を得た。

【0037】実施例1

ワニス（V-1）を37部、ゲルワニス（GV-1）を32部、紅顔料カーミン6B（東洋インキ製造（株））

18部を三本ロールを用いて分散し、さらにアマニ油を4部、AF6号ソルベントを3部加え同様に分散した。次いで、ドライヤーとして6%のナフテン酸マンガソ液（ハリマ化成（株））を0、5部、活性酸素発生剤としてベンゾフェノン（BP）を3部加え、25℃におけるタックが9、0、フローが18、0のオフセットインキ-1を得た。該インキ0、15ccをR1テスター（（株）明製作所）4カットロールでアート紙に墨色した直後、500Wの超高温水銀灯にて10秒照射し、次いで乾燥色刷りを乾燥状に切り、それを別のアート紙に貼り合わせた後、R1テスターのロールを用いてインキがアート紙に付着しなくなるまでの時間（分）を測定し、セット時間を求めたところ、測定初期において既にセットが終了しており、すなわちセット時間は0分であった。また、該インキを75μmのアプリケーターでガラス板上に墨色したのを、25℃/65%RHの条件下で30分毎に指触で乾燥時間（機上乾燥時間）を測定したところ9時間であった。

【0038】実施例2

実施例1におけるBPをジエチルチオキサントン（カキエアーDET-X）4部に変えた他は、実施例1と全く同様の操作を行い、オフセットインキ-2を得た。該インキのセット時間は0分で、機上乾燥時間は8時間であった。

【0039】比較例1

実施例1において、BPを用いない他は実施例1と全く同様の操作を行いオフセットインキ-3を作成した。該インキのセット時間は15分で、機上乾燥時間は9時間であった。

【0040】

【発明の効果】本発明における活性酸素発生剤を含有する硬化性樹脂組成物およびワニスを用いることにより、セットが速く且つ機上安定性に優れた印刷インキを提供することが可能となり、印刷機の高速度化に対応でき、あるいは乾燥インキにおけるスターチフリーを達成することが可能となる。